

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

Derwent Information

Emulsified fuels contg. additives - enable redn. of pollutant gas emissions and consumption of fuel when burnt

Patent Number : WO9318117

International patents classification : C10L-001/32

* Abstract :

WO9318117 A The emulsified fuel comprises specific amts. of fuel and water plus a combination of additives consisting of specific amts. of sorbitan oleate- polyalkylene glycol and alkyl phenol ethoxylate. Also claimed is a method for reducing emission of pollutant gases from combustion of the fuel together with redn. of fuel consumption, and a procedure and appts. for prepn. of the emulsified fuel.

The appts. comprises a reservoir (12), contg. the liq. hydrocarbon which feeds a primary static mixer (16) and is pre-mixed (via (20)) with the additive mixt. The effluent from the mixer is linked to a second mixer (30) with prior addn. of water from a reservoir (40). The prepd. emulsion is then stored. The fuel may be a diesel oil, petrol, kerosene, fuel oil or coal dust. It is present in a proportion of 65-95%, the balance of the compsn. (5-35%) being water.

Pref. additives are sorbitan sesqui-oleate, polyethylene glycol, and nonyl phenol ethoxylate. The amts. of each are 0.05-0.25% wt. ADVANTAGE - The compsns., on combustion, show a considerable redn. of pollutant gaseous emissions and an improvement in combustion efficiency. The latter is important in consideration of the increasing use of fossil fuel reserves. The invention produces stable emulsions, which are easily prepared by in-line static mixer, they are stable at normal ambient temps. for at least 4 months. (Dwg.1/1)

EP-630398 B An emulsified combustible specific quantities of fuel and an assembly of additives in a minor quantity, said combustible containing from 5 to 35% by weight of water, the assembly of additives being present in a proportion of 0.1% by weight minimum, preferably from 0.1% to 1.5% by weight, and essentially composed of specific quantities of sorbitan oleate, polyalkylene-glycol and alkylphenol ethoxylate. (Dwg.0/1)

* Publication data :

Patent Family : WO9318117 A1 19930916 DW1993-38 C10L-001/32 40p * AP: 1993WO-FR00229 19930309 DSNW: AU BB BG BR CA CZ FI HU JP KP KR LK MG MN MW NO NZ PL RO RU SD SK UA US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE

FR2688225 A1 19930910 DW1993-46 C10L-001/32 14p AP: 1992FR-0003069 19920309

AU9337559 A 19931005 DW1994-05 C10L-001/32 FD: Based on WO9318117 AP: 1993AU-0037559 19930309

EP-630398 A1 19941228 DW1995-05 C10L-001/32 Fre FD:

Based on WO9318117 AP: 1993EP-0918743 19930309; 1993WO-FR00229 19930309 DSR: BE DE ES FR GB IT NL

EP-630398 B1 19970521 DW1997-25 C10L-001/32 Fre 15p FD:

Based on WO9318117 AP: 1993EP-0918743 19930309; 1993WO-FR00229 19930309 DSR: BE DE ES FR GB IT NL

DE69310901 E 19970626 DW1997-31 C10L-001/32 FD: Based

on EP-630398; Based on WO9318117 AP: 1993DE-6010901

19930309; 1993EP-0918743 19930309; 1993WO-FR00229

19930309

ES2106363 T3 19971101 DW1997-50 C10L-001/32 FD: Based

on EP-630398 AP: 1993EP-0918743 19930309

Priority n° : 1992US-0929889 19920811; 1992FR-0003069

19920309

Covered countries : 41

Publications count : 7

Cited patents : EP-195155; EP-212351; EP-301295; SE8406646;

FR2470153; US4877414 1.Jnl.Ref; 2.Jnl.Ref

* Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (ECOT-) ECOTEC SARL

(ECOT-) ECOTEC FRANCE SARL

Inventor(s) : GARNIER J; MIRIEL C; MIRIEL CVR

* Accession codes :

Accession N° : 1993-303441 [38]

Sec. Acc. n° CPI : C1993-135187

* Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-H01B A12-T03A

H06-B

Derwent Classes : A95 H06

* Update codes :

Basic update code :1993-38

Equiv. update code :1993-46; 1994-05;

1995-05; 1997-25; 1997-31; 1997-50



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 630 398 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
21.05.1997 Bulletin 1997/21

(51) Int Cl.⁶: **C10L 1/32**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR93/00229

(21) Numéro de dépôt: 93918743.1

WO 93/18117 (16.09.1993 Gazette 1993/22)

(22) Date de dépôt: 09.03.1993

(54) **CARBURANTS EMULSIONNES**
BRENNSTOFFEMULSIONEN
EMULSIFIED FUELS

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT NL

(56) Documents cités:
FR-A- 2 470 153 US-A- 4 877 414

(30) Priorité: 09.03.1992 FR 9203069
11.08.1992 US 929889

- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 18, 31 Octobre 1977, Columbus, Ohio, US; abstract no. 138513x, YASUMASA 'WATER IN OIL TYPE EMULSION FUEL' page 148 ;
- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 8, 20 Août 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 57568z, PETROBRAS 'FUEL COMPOSITIONS.' page 135 ;

(43) Date de publication de la demande:
28.12.1994 Bulletin 1994/52

(73) Titulaire: ECOTEC FRANCE SARL
F-91320 Wissous (FR)

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

(72) Inventeurs:
• GARNIER, Jean "El Presidente"
Carretera de Cadiz
E-29680 Estepona (ES)
• MIRIEL, Carlos Villa Roma
San Roque E-Cadiz (ES)

(74) Mandataire: Fleurance, Raphael et al
Cabinet Beau de Loménie,
51, Avenue Jean Jaurès,
B.P. 7073
69301 Lyon Cédex 07 (FR)

EP 0 630 398 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

DescriptionGénéralités concernant l'invention5 1. Domaine d'application de l'invention

La présente invention concerne d'une manière générale des combustibles émulsionnés améliorés et les méthodes correspondantes pour réduire la consommation de combustibles et l'émission de gaz polluants résultant de leur combustion, lesdits combustibles étant composés en majeure partie (plus de 50% en poids) de carburant, d'eau et d'un ensemble d'additifs. L'invention concerne plus particulièrement des combustibles tels que décrits ci-dessus dans lesquels l'ensemble d'additifs, composé de quantités mineures d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol, et d'éthoxylate d'alkylphénol, permet de réduire considérablement l'émission de gaz polluants tels que le monoxyde de carbone, en améliorant en outre l'efficacité de la combustion.

15 2. Description de l'art antérieur

Le problème de la pollution atmosphérique est une préoccupation grandissante dans pratiquement toutes les nations du monde. Non seulement la pollution atmosphérique représente un danger pour la santé, mais elle entraîne en outre l'apparition des pluies acides et par conséquent la pollution des lacs et des rivières. L'une des principales sources de cette pollution, et en particulier de la pollution CO, NO_x et/ou SO, est celle dérivant de la combustion des carburants. Les gaz d'échappement des moteurs diesel, par exemple, et les gaz de combustion des chaudières diesel, représentent une source importante de pollution atmosphérique, en particulier dans les pays plus développés des Etats-Unis, d'Europe et d'Asie.

Dans le passé, de nombreuses tentatives ont été réalisées pour améliorer ces problèmes de pollution, la plus notable étant l'utilisation de convertisseurs catalytiques et autres dispositifs sur les automobiles et les autobus. Ces techniques permettent effectivement d'abaisser le niveau contestable des polluants, mais ne constituent pas une réponse complète. En fait, les recherches abondantes effectuées n'ont toujours pas débouché sur la mise au point de combustibles ou de moteurs produisant des émissions polluantes minimales.

La publication PCT WO 86/00333 décrit la composition de combustibles destinés à améliorer l'efficacité de la combustion et par conséquent à réaliser des économies de combustible. Les combustibles décrits dans cette publication comprennent des émulsions combustible-eau contenant des additifs polyoléfiniques. Cependant cette publication, qui est consacrée à l'économie de combustible, n'aborde en aucune manière la question de la limitation de la pollution.

Le brevet U.S. n° 4.877.414 décrit la composition de combustibles émulsionnés utilisant des quantités relativement importantes de surfacteurs ainsi que des oléfines alpha et des benzènes d'alkyle. Les produits préparés suivant ce brevet sont estimés très onéreux, compte tenu des niveaux d'utilisation des additifs désignés comme essentiels pour atteindre le but désiré. De plus, les émulsions ont tendance à se décomposer rapidement, en particulier lorsqu'elles sont soumises à de basses températures. Des tentatives ont été faites pour émulsionner de l'essence en utilisant la formule paraissant la plus favorable dans ce brevet, et il a été trouvé que l'émulsion se décomposait en une heure. Des tentatives similaires d'émulsionnement de diesel-huile au moyen de cette formule ont résulté en une émulsion se décomposant en une heure à température ambiante basse.

Le chemical abstract n° 138513x est relatif à un brevet japonais n° 52-69 909 qui divulgue un carburant émulsionné comprenant du sesquioléate de sorbitan et de l'éther de polyéthylèneglycol de nonylphénol, à titre d'émulsifiant ($\phi \leq 20 \mu$ - ϕ moyen = 10 %m). Ce document enseigne seulement la combinaison des deux additifs. En outre, il ne décrit pas la mise en oeuvre de polyalkylène glycol (PEG) à titre d'additif de carburant émulsionné. En effet, l'éther de polyoxyéthylèneglycol de nonylphénol décrit par ce document JP n'est absolument pas comparable à du PEG. Cette combinaison de seulement deux additifs ne procure pas de résultats satisfaisants, en ce qui concerne la dépollution et l'économie de carburant.

De plus, compte tenu de l'utilisation croissante des réserves de pétrole, il est avantageux de faire baisser la consommation de carburant lorsque cela est possible. Des spécialistes ont fait de nombreuses tentatives pour mettre au point des additifs pour combustibles dans ce but, mais n'ont jamais vraiment réussi.

Résumé de l'invention

55 La présente invention résout les problèmes indiqués ci-dessus et permet d'obtenir des combustibles émulsionnés stables très améliorés qui réduisent considérablement les gaz polluants produits par la combustion et qui permettent en outre de réaliser des économies importantes en termes de consommation réelle de carburant. D'une manière générale, les combustibles émulsionnés selon la présente invention comprennent des quantités spécifiques de carburant

et d'eau, ainsi qu'un ensemble d'additifs en quantité mineure. Cet ensemble d'additifs comprend, et de préférence comporte essentiellement, des quantités spécifiques d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol et d'éthoxylate d'alkylphénol. Les combustibles peuvent être préparés rapidement au moyen de mélangeurs statiques en ligne simples et d'un équipement d'adjonction, et restent stables à toutes les températures ambiantes normales pendant environ quatre

5

mois minimum.

Plus précisément, l'invention a pour objet un combustible émulsionné comprenant des quantités spécifiques de carburant et un ensemble d'additifs en quantité mineure, ledit combustible contenant de 5 à 35 % en poids, d'eau, l'ensemble d'additifs étant présent dans une proportion de 0,1 % en poids minimum, de préférence de 0,1 % à 1,5 % en poids, et se composant essentiellement de quantités spécifiques d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol et

10

d'éthoxylate d'alkylphénol.

Les combustibles optimum pouvant être préparés à l'aide de cette invention se composent à 65 à 95 %, en poids, de carburant (ex : diesel-oil, essence, kérosène, mazout, poussière de charbon), et à 5 à 35 % en poids, d'eau. L'ensemble d'additifs optimum représente 0,1 à 0,5 %, en poids, du combustible émulsionné final. L'additif optimum peut également comprendre un oxyde métallique tel que l'oxyde de magnésium et un agent de mélange carburant tel que

15

le diesel-oil n° 2 afin de faciliter le prémélange des composants additifs. Dans d'autres réalisations de l'invention, l'ensemble d'additifs peut comprendre, en plus des composants préférables décrits précédemment, du toluène et du benzène d'alkyle.

20

Brève description du schéma

La figure 1 est une représentation schématique du dispositif optimal permettant de composer les combustibles émulsionnés suivant l'invention.

25

Description de la réalisation optimale

La figure 1 représente le dispositif 10 à utiliser de préférence pour la préparation de combustibles émulsionnés suivant l'invention. Le dispositif 10 se compose d'un réservoir de combustible 12 adapté de façon à pouvoir contenir un carburant liquide tel que du diesel-oil. Le réservoir 12 est relié au moyen du conduit 14 à un premier mélangeur statique 16. Un clapet anti-retour 18 est installé dans le conduit 14 en amont du mélangeur statique 16. De plus, une tuyauterie 20 d'alimentation en additifs, équipée d'un clapet anti-retour 22, d'une pompe 24 et d'un réservoir d'additifs 26, communique avec le conduit 14 entre le clapet 18 et le mélangeur 16. Le réservoir d'additifs 26 comprend l'ensemble d'additifs voulu.

35

L'extrémité sortie du mélangeur 16 est raccordée au conduit 28, dont l'extrémité opposée est raccordée à un second mélangeur statique 30. Un clapet anti-retour 32 est situé dans le conduit 28 comme représenté. Une tuyauterie d'arrivée d'eau 34 communique avec le conduit 28 entre le clapet 32 et le mélangeur 30. La tuyauterie 34 comprend un clapet anti-retour 36, une pompe 38 et un réservoir d'eau 40. La sortie du mélangeur 30 débouche sur une zone de stockage (non illustrée) destinée au produit émulsionné final.

40

Lors de la préparation de combustibles émulsionnés suivant l'invention, il est préférable de bien mélanger l'ensemble d'additifs avec le carburant avant d'ajouter l'eau. Si l'ordre de ces opérations était inversé, les produits obtenus risqueraient d'être instables. De plus, il a été constaté que le mélangeur statique devait être construit et utilisé de façon à ce qu'il produise des pressions internes d'au moins 10 kg/cm². Tous les ingrédients à l'exception du carburant sont utilisés à température ambiante; ainsi, par exemple, le carburant liquide est généralement à une température d'environ 18 à 20°C, bien qu'au cours du traitement le produit se réchauffe au moins légèrement. Il est également nécessaire d'utiliser une eau exempte de bactéries afin d'améliorer la stabilité à long terme en stockage du produit final. Il est préférable, en particulier, de réchauffer légèrement le combustible avant l'adjonction. Le combustible doit être chauffé jusqu'à une température d'environ 30 à 60°C, de préférence 40°C environ. La taille moyenne des particules de l'émulsion finale doit être de 0,01 mm ou moins pour obtenir les meilleurs résultats possibles.

45

Le dispositif représenté à la figure 1 est estimé optimal du point de vue de l'efficacité de la production, mais des combustibles émulsionnés équivalents peuvent être produits par un système comportant un seul mélangeur et des moyens appropriés pour recycler le mélange combustible/additif à l'aide du mélangeur en rajoutant de l'eau. Ce type d'ensemble mélangeur a été utilisé pour préparer les combustibles-tests décrits dans le présent document, et le mélangeur statique employé présentait une longueur de 250 mm et un diamètre nominal de 25 mm, et contenait au total

50

neuf éléments statiques internes.

Comme indiqué précédemment, une grande variété de carburants peuvent être utilisés pour réaliser cette invention. Les hydrocarbures liquides tels que les essences, les diesel-oils, les kérosènes et les mazouts de pratiquement n'importe quelle composition spécifique ou type peuvent être utilisés. De plus, la poussière de charbon peut également

être utilisée de façon aussi efficace que le carburant. Lorsqu'un ensemble d'additifs se composant essentiellement d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol et d'éthoxylate d'alkylphénol est utilisé, la part de carburant doit représenter 65 à 95%, en poids, du combustible émulsionné total, préférablement 75 à 89% environ, et plus préférablement 84% environ. Lorsqu'un ensemble d'additifs utilisé comprend, en plus des composants indiqués précédemment, du toluène et du benzène d'alkyle, la part de carburant doit représenter 65 à 95% en poids du combustible émulsionné total, préférablement 75 à 85% environ, et plus préférablement 79% environ.

Dans tous les cas, l'eau doit constituer 5 à 35%, en poids, du combustible émulsionné total, préférablement 10 à 30% environ, et plus préférablement 15% environ.

L'ensemble d'additifs de l'invention doit comprendre au minimum des quantités spécifiques mineures d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol et d'éthoxylate d'alkylphénol. Dans l'une des formes de l'invention, l'ensemble d'additifs comprend également un oxyde métallique et une quantité mineure d'agent de mélange carburant. Cet ensemble d'additifs complet doit être présent dans le combustible émulsionné à un niveau de 0,1% minimum en poids, de préférence de 0,1 à 1,5%. Dans le combustible optimal, l'ensemble d'additifs compte pour 0,1 à 0,5%, en poids. Dans une autre réalisation, l'ensemble d'additifs comprendra un produit aromatique toluénique et un benzène d'alkyle; cet ensemble doit représenter 0,077% environ, en poids, du combustible émulsionné, et de préférence 0,077 à 1,5% environ. Le combustible optimal comportant ce type d'additif contient environ 1%, en poids, d'ensemble d'additifs.

L'oléate de sorbitan à choisir de préférence est le sesquioléate de sorbitan, mais d'autres oléates peuvent être utilisés. Le polyalkylène-glycol préférable est le polyéthylène-glycol (mais les glycols tels que le polypropylène et le polybutylène peuvent également être utilisés), d'un poids moléculaire de 300 à 500 environ, de préférence PEG 300. Il est préférable de sélectionner un éthoxylate d'alkylphénol dans le groupe d'éthoxylates d'alkylphénol comportant environ 4 à 15 groupes d'oxydes d'éthylène par molécule; la part d'alkyle doit contenir environ 6 à 22 atomes de carbone, de préférence 8 à 9. Le seul éthoxylate préférable est le nonylphénol d'éthoxylate, qui présente environ 9,5 groupes d'oxyde d'éthylène par molécule. Il est préférable de choisir l'oxyde de magnésium comme oxyde métallique, et le diesel-oil n°2 comme agent de mélange.

Le tableau ci-après indique les composants optimum pour obtenir un type de combustible émulsionné suivant l'invention, ainsi que les proportions générales et optimales de ces composants.

Tableau 1

TYPE DE COMPOSANT	COMPOSANT(S) OPTIMUM	PROPORTIONS GÉNÉRALES, EN POIDS	PROPORTIONS OPTIMALES, EN POIDS
Carburant	Diesel-oils, essences, kérosènes, mazouts, poussières de charbon	84,7	79
Eau	Eau	5-35	15
Oléates de sorbitan	Sesquioléate de sorbitan	0,05-0,25	0,09
Polyalkylène-glycol	Polyéthylène-glycol	0,05-0,25	0,09
Ethoxylates d'alkylphénol	Ethoxylate de nonylphénol (9,5 moles)	0,05-0,25	0,09
Oxyde métallique	Oxyde de magnésium	0,001-0,010	0,003
Agent de mélange carburant	Diesel-oil n°2	0,010-0,040	0,027

En ce qui concerne l'ensemble d'additifs, il est préférable que chaque part d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol et d'éthoxylate d'alkylphénol représente 0,1 à 0,5% environ en poids; lorsqu'il est utilisé, l'agent de mélange carburant peut représenter 0,05 à 0,15% environ, en poids, et l'oxyde métallique 0,001 à 0,03% environ.

Le tableau suivant montre, pour une autre réalisation de l'invention où l'ensemble d'additifs comprend un produit aromatique toluénique et un benzène d'alkyle, les composants optimum, ainsi que les proportions générales et optimales de ces composants.

Tableau 2

TYPE DE COMPOSANT	COMPOSANT(S) OPTIMUM	PROPORTIONS GENERALES, EN POIDS	PROPORTIONS OPTIMALES, EN POIDS
Carburant	Diesel-oils, essences, kérosènes, mazouts, poussières de charbon	65-95	79
Eau	Eau	5-35	20
Benzène d'alkyle	Benzènes de dialkyle, MW 355-385	0,03-0,075	0,05
Produits aromatiques toluéniques	Toluène	0,05-0,15	0,10
Oléates de sorbitan	Sesquioléate de sorbitan	0,20-0,26	0,25
Polyalkylène-glycol	Polyéthylène-glycol	0,20-0,25	0,23
Ethoxylates d'alkylphénol	Ethoxylate de nonylphénol (9,5 moles)	0,20-0,27	0,24
Oxyde Métallique	Oxyde de magnésium	0,02-0,04	0,03
Agent de mélange carburant	Diesel-oil n°2	0,07-0,12	0,10

Les exemples ci-après décrivent les combustibles émulsionnés préférables et les résultats d'essais obtenus avec des combustibles préparés suivant l'invention.

Exemple 1

Lors de cet essai, une chaudière à mazout servant à produire de l'air chaud pour le séchage de briques a été testée, dans le but de contrôler son niveau de contamination, en utilisant des combustibles émulsionnés suivant l'invention, et en particulier des combustibles formulés avec un ensemble d'additifs tel que décrit au tableau 1. En service normal, la chaudière fonctionnait avec deux brûleurs se réglant automatiquement (avec possibilité de réglage manuel) en fonction des températures nécessaires. Normalement, la chaudière fonctionnait 24 heures sur 24, et consommait en moyenne 52 kg/heure environ de mazout. Un point de prélèvement d'échantillons se trouvait dans le conduit d'évacuation, qui présentait une coupe transversale rectangulaire et un diamètre de 0,24 mètre.

Les essais ont été effectués pendant quatre jours consécutifs; les incidents qui sont survenus lors de la prise d'échantillons sont décrits ci-après, et les résultats sont résumés dans le tableau joint.

L'additif utilisé pour ces essais se composait de: sesquioléate de sorbitan, 0,30%; polyéthylène-glycol, 0,3%; éthoxylate de nonylphénol (9,5 moles), 0,30%; oxyde de magnésium, 0,01%; diesel-oil n°2, 0,09% - toutes ces proportions étant données en poids. Pour obtenir l'additif, ces matières ont simplement été mélangées. Les combustibles complets ont été réalisés suivant la technique décrite précédemment et au moyen du dispositif de la figure 1.

Jour 1

Trois échantillons ont été analysés tandis que la chaudière fonctionnait avec du mazout normal (essais à blanc). Lors du premier échantillonnage, la chaudière fonctionnait avec deux brûleurs, tandis que lors des second et troisième échantillonnage un seul brûleur était en service.

A 15H25 la chaudière, qui fonctionnait alors avec deux brûleurs, était alimentée en combustible émulsionné se composant (en poids) de 17% d'eau, de 0,3% d'additif et de mazout en appoint. Après une période de transition, à 17H00, les paramètres de combustion étaient enregistrés; ils sont indiqués dans le tableau ci-joint sous "Echantillonnage n°4/Jour 1".

Jour 2

Deux échantillons ont été prélevés pendant l'utilisation de mazout sans additif (essais à blanc), avec deux brûleurs en fonctionnement, après quoi, à 16H40, un combustible émulsionné identique à celui utilisé le premier jour a été

introduit dans la chaudière. A 18H15, les paramètres de combustion étaient échantillonnés, et les résultats observés sont tels qu'indiqués dans le tableau sous "Echantillonnage n°3/Jour 2".

Jour 3

5

Pendant cette journée, trois échantillons ont été prélevés tandis qu'étaient utilisés un premier combustible émulsionné contenant 15% d'eau, puis un second combustible émulsionné contenant 20% d'eau, les deux comportant 0,3% de l'additif susmentionné. Les résultats n'ont cependant pas été considérés comme valables à cause des arrêts de la chaudière. A la fin du troisième jour, quatre échantillonnages ont été effectués: deux lorsque la chaudière fonctionnait avec un combustible émulsionné composé de 17% d'eau, de 0,3% d'additif et de mazout en appoint, et deux avec un combustible émulsionné comportant 10% d'eau, 0,3% d'additif et du mazout en appoint. Pendant ces essais, la chaudière fonctionnait avec deux brûleurs, mais à 17H45, la chaudière a été arrêtée et les injecteurs ont été remplacés par des injecteurs propres. A 19H15, les nouveaux injecteurs devaient être nettoyés. Lors du nettoyage, de la sérine a été découverte dans le réservoir, sur le filtre à mazout, et dans tout le circuit d'injection.

10
15

Jour 4

Pendant cette journée, un combustible émulsionné contenant 5% d'eau, 0,3% d'additif et du mazout en appoint a été testé dans les deux premiers échantillonnages. Ensuite, la chaudière a été alimentée en combustible émulsionné comportant 20% d'eau, 0,3% d'additif et du mazout en appoint; ce combustible a été échantillonné deux fois. A 13H00, la chaudière était arrêtée, le filtre à mazout nettoyé, et deux nouveaux échantillons à blanc étaient prélevés.

Le tableau en page suivante résume cette description.

20
25

30

35

40

45

50

55

Tableau 3

Jour	Echantil- lonsage	Heure	Part. mg/m ³	SO ₂ mg/m ³	NO ₂ mg/m ³	CO ppm	O ₂ %	CO ₂ %	Humidité	Opacité Béch.	Temp. °C	Observations
1	1	10:50	183	2456	-	300-50	16.0-8.0	3.8-8.0	6.4	4	187	Essai à blanc
	2	11:50	481	1364	120	600	16.6	3.2	5.3	6	190	Essai à blanc
	3	12:50	371	1274	118	594	16.5	3.2	5.2	6	187	Essai à blanc
	4	18:00	182	2228	130	700-100	17.0-9.0	2.8-8.1	8.9	3	190	Additif 0,3% / eau 17%
2	1	12:30	298	2099	125	350-45	16.0-8.0	3.6-10.0	7.5	4	175	Essai à blanc
	2	13:35	295	1946	120	400-48	16.0-8.0	3.6-10.0	7.4	4	180	Essai à blanc
	3	18:15	348	1834	123	300-58	16.0-9.0	3.2-8.0	9.0	4	180	Additif 0,3% / eau 17%
3	1	17:10	283	1335	-	560-100	16.0-9.0	3.8-9.0	12.0	4-5	187	Additif 0,3% / eau 17%
	2	18:00	194	1590	-	350-70	16.0-11.0	3.4-7.0	13.0	6-7	198	Additif 0,3% / eau 17%
	3	20:15	163	2020	197	196-100	16.0-11.0	3.5-7.0	7.5	3	184	Additif 0,3% / eau 10%
	4	21:10	171	2001	195	171-40	16.0-11.0	3.3-7.0	7.4	4	184	Additif 0,3% / eau 10%
4	1	09:40	184	2200	-	190-43	16.0-10.0	8.1-8.2	8.0	4	190	Additif 0,3% / eau 5%
	2	10:10	196	2340	142	193-70	16.0-10.0	8.0-8.3	8.1	3-4	195	Additif 0,3% / eau 5%
	3	11:15	186	2181	-	200-80	16.5-10.5	3.3-7.3	12.0	4-5	193	Additif 0,3% / eau 20%
	4	12:05	183	2251	140	200-70	16.5-10.5	3.0-7.3	12.0	6-5	194	Additif 0,3% / eau 20%
	5	16:00	203	1900	330	160-70	16.0-9.3	3.5-9.0	7.0	3	187	Essai à blanc
	6	16:30	238	1940	375	150-45	16.0-9.0	3.6-9.0	7.1	3	190	Essai à blanc

Le tableau qui précède confirme que l'utilisation de l'additif améliore l'émission de matières particulaires dans le conduit d'évacuation en la réduisant jusqu'à 25% environ, par comparaison avec les résultats des essais à blanc. Il est cependant impossible de confirmer une nette diminution de l'opacité (Bacharach), qui serait logique compte tenu de la diminution de l'émission de matières particulaires et de matières non brûlées. Cela est attribué à une humidité plus importante dans les gaz émis pendant l'utilisation des combustibles émulsionnés avec additifs conformes à l'invention; la présence d'eau affecte négativement l'efficacité du filtre.

La présence de l'additif de l'invention améliore également les émissions de SO_2 , bien qu'à un degré variable en raison des conditions de fonctionnement de la chaudière même. C'est pourquoi aucune conclusion n'a été tirée en ce qui concerne la réduction proportionnelle; des réductions de 10 à 35% ont cependant été constatées lors des échantillonnages les plus favorables.

Au cours des trois premiers jours d'essais, l'effet de l'additif sur les émissions de NO_{2x} n'était pas significatif, et variait selon les conditions de combustion de la chaudière. Le dernier jour, une réduction de 40% du NO_2 a été constatée.

Il a été observé que la température des gaz évacués était occasionnellement plus élevée lorsqu'un additif était utilisé, et une réduction considérable du monoxyde de carbone a également été relevée dans certains cas (40-45%). Là encore, les conditions changeantes du fonctionnement de la chaudière empêchent de tirer des conclusions définitives sur la réduction du CO.

Exemple 2

Lors de cet essai, la consommation en combustible de la chaudière décrite à l'exemple 1 a été testée. Tout au long de l'essai, les paramètres suivants ont été maintenus à un niveau constant: température des brûleurs, flamme haute 138°C, flamme basse 139°C; pression pompe 24 kg; pression injecteur 19 kg; température combustible 57°C.

Pour pouvoir établir une comparaison appropriée, la chaudière a été mise en service pendant 1 heure avec du mazout normal, sans additifs ni eau. Sa consommation en mazout a été de 71,3 kg. Cette quantité sert de référence pour tous les calculs et analyses réalisés sur les combustibles émulsionnés avec additifs.

Trois combustibles émulsionnés séparés contenant respectivement 5%, 10% et 15% d'eau, ainsi que l'additif décrit à l'exemple 1, ont également été testés; les combustibles émulsionnés ont été préparés comme décrit précédemment et au moyen du dispositif de la figure 1. Le tableau ci-après indique les composants de chaque combustible émulsionné et montre les résultats des essais de consommation. Dans le tableau, "Quantité initiale" désigne la quantité de combustible qui était disponible, et "Quantité résidu trouvé dans le réservoir à combustible au bout d'une heure d'essai" (l'essai avec le combustible n°3 n'a duré que 52 minutes en raison de problèmes dans la pompe d'injection).

Tableau 4

Hazout	Additif	Eau	Quantité initiale	Quantité restante	Consommation	Déduction de l'eau	Consommation réelle nette
76 kg	0.250 kg	4 kg	74.2 kg	6.7 kg	67.5 kg	3.375 kg	64.125 kg
72 kg	0.250 kg	8.0 kg	76.2 kg	9.2 kg	67.0 kg	6.7 kg	60.3 kg
68.0 kg	0.250 kg	12 kg	73.3 kg	16.4 kg	56.9 kg	9.848 kg	55.802 kg

Dans le cas du combustible n°1, la quantité de combustible économisée était de $71,3 - 64,125 = 7,175$ kg, soit une économie réelle de combustible de 10,063%. De même dans le cas du combustible n°2, la quantité économisée était de 11,0 kg, soit 15,43%; et dans le cas du combustible n°3, l'économie était de 15,498 kg, soit 21,74%.

Exemple 3

Des combustibles émulsionnés conformes à l'invention, et en particulier ceux décrits dans le tableau 2, ont été testés dans divers véhicules afin de déterminer les niveaux d'opacité des gaz de combustion par comparaison avec ceux d'un carburant normal. Dans une série d'essais, une Citroën BX de 1991, une Seat Terra 1 de 1990, un camion Magirus et un D7 Caterpillar de 1989 ont été testés. Le carburant utilisé était du gas-oil A pour les essais avec du carburant normal comme pour les essais avec du combustible émulsionné. Les combustibles émulsionnés contenaient les ingrédients optimum indiqués au tableau 2, et avaient été composés au moyen de la technique du mélangeur statique en ligne décrite précédemment.

Les opacités étaient mesurées au moyen d'une sonde placée dans le tuyau d'échappement des véhicules. En fait, les essais ont permis de mesurer la teneur en hydrocarbures non brûlés. Les résultats des essais sont résumés ci-après:

Tableau 4

OPACITES			
VEHICULE	GAS-OIL A PPM	CARBURANT EMULSIONNE PPM	REDUCTION %
Citroën	4,3	0,3	93
Seat Terra 1	5,1	0,8	84,3
Magirus	5,5	1,2	78,2
Caterpillar	6,4	1,2	81,3

Dans un autre essai, un véhicule Ford Scorpio de 1990 a été testé avec de l'essence sans plomb octane 97 pure et avec un combustible émulsionné contenant les ingrédients optimum indiqués dans le tableau 2, et avec comme ingrédient "carburant", le même type d'essence sans plomb. Le niveau de pollution en monoxyde de carbone est passé de 20 PPM avec le carburant normal à 0,3 PPM avec le combustible émulsionné, ce qui constitue une réduction de 98,5%. Dans un autre essai sur une autre automobile Ford destiné à comparer de l'essence sans plomb normale et un combustible émulsionné contenant 20% d'eau préparé à partir d'essence sans plomb, le niveau de monoxyde de carbone est passé de 7,5 à 0,25 PPM. Cela constitue une réduction de 96,7%.

Une Panda de 1991 a également été testée avec de l'essence sans plomb octane 97 normale et un combustible comparatif qui était l'émulsion optimale à 20% d'eau de l'invention. Le niveau de monoxyde de carbone enregistré lors de l'essai avec l'essence normale était de 7,3 PPM; cette valeur est tombée à 0,3 PPM avec le combustible émulsionné. Le niveau d'hydrocarbures avec l'essence normale était de 270 PPM, et avec le combustible émulsionné de 32 PPM.

Une émulsion de diesel-oil comportant 20% d'eau et préparée selon la forme de l'invention décrite au tableau 2 a également été testée sur un camion diesel Ford. Pour cet essai, un flexible connecté à l'échappement du camion a été raccordé à l'entrée d'air de celui-ci, et le moteur fonctionnait donc en utilisant ses propres gaz d'échappement. Le moteur a été maintenu en marche pendant quatre jours sans interruption, du combustible émulsionné étant ajouté périodiquement. Il a été observé après cet essai un très faible niveau de monoxyde de carbone dans l'échappement, et il a été supposé que de l'air était piégé dans l'émulsion. Un essai comparatif a été effectué en utilisant du diesel-oil normal au lieu de l'émulsion; dans ce cas, le moteur s'est arrêté au bout d'une courte période. Le combustible émulsionné a été utilisé à nouveau, et le moteur n'a pas cessé de tourner.

Pour un essai sur chaudière, une chaudière industrielle Ferrol modèle 1256 a été utilisée et une comparaison a été réalisée entre du mazout n°5 normal et une émulsion de ce mazout comportant 20% d'eau ainsi que les additifs du tableau 2 indiqués précédemment. L'indice de Bacharach (ASTM D 1500) de l'évacuation est passé de 5,2 à 1,4. Le niveau d'hydrocarbures évacués, qui était de 135 mg/m³, a diminué jusqu'à un niveau si bas qu'il était impossible de le mesurer. La température de préchauffage du combustible émulsionné a été réduite de 26% tandis que la température de flamme enregistrée avec le combustible émulsionné n'a diminuée que de 5°C. Cependant, en ouvrant l'entrée d'air de la chaudière, la température a pu être augmentée de 10°C. Les niveaux de NO_x, de NO₂ et de monoxyde de carbone ont également été mesurés: les niveaux de NO_x ont été réduits par un facteur de 25% avec le combustible émulsionné par comparaison avec le combustible normal; les niveaux de CO ont été réduits par un facteur de 69%; et le niveau de NO₂ est passé de 505 mg/m³ à 176 mg/m³ avec le combustible émulsionné. La production de vapeur par la chaudière a augmenté en moyenne de 15% avec le combustible émulsionné par comparaison avec le carburant normal. Enfin, le combustible émulsionné a permis de réaliser une économie importante de la consommation de combustible, l'économie moyenne étant de 28%.

Revendications

- 5 1. Un combustible émulsionné comprenant des quantités spécifiques de carburant et un ensemble d'additifs en quantité mineure, ledit combustible contenant de 5 à 35 %, en poids, d'eau, l'ensemble d'additifs étant présent dans une proportion de 0,1 % en poids minimum, de préférence de 0,1 % à 1,5 % en poids, et se composant essentiellement de quantités spécifiques d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol et d'éthoxylate d'alkylphénol.
- 10 2. Le combustible de la revendication 1, dans lequel ledit carburant est sélectionné dans le groupe des diesels-oils, essences, kérosènes, mazouts et poussières de charbon.
3. Le combustible de la revendication 1, ledit oléate de sorbitan étant du sesquioléate de sorbitan.
- 15 4. Le combustible de la revendication 3, ledit sesquioléate de sorbitan étant présent dans une proportion de 0,05 à 0,25 % en poids.
5. Le combustible de la revendication 3, ledit sesquioléate de sorbitan étant présent dans une proportion de 0,20 à 0,25 % en poids.
- 20 6. Le combustible de la revendication 1, ledit polyalkylène-glycol étant du polyéthylène-glycol.
7. Le combustible de la revendication 6, ledit polyéthylène-glycol étant présent dans une proportion de 0,05 à 0,25 % en poids.
- 25 8. Le combustible de la revendication 6, ledit polyéthylène-glycol étant présent dans une proportion de 0,20 à 0,25 % en poids.
9. Le combustible de la revendication 1, ledit éthoxylate d'alkylphénol étant de l'éthoxylate de nonyl-phénol.
- 30 10. Le combustible de la revendication 9, ledit éthoxylate d'alkylphénol étant présent dans une proportion de 0,05 à 0,25 % en poids.
11. Le combustible de la revendication 9, ledit éthoxylate de nonylphénol étant présent dans une proportion de 0,20 à 0,25 % en poids.
- 35 12. Le combustible de la revendication 1, ledit ensemble d'additifs comprenant en outre des quantités mineures spécifiques d'un produit aromatique toluénique et un benzène d'alkyle.
13. Le combustible de la revendication 12, ledit produit aromatique toluénique comportant du toluène.
- 40 14. Le combustible de la revendication 13, ledit toluène étant présent dans une proportion de 0,05 à 0,15 % en poids.
15. Le combustible de la revendication 12, ledit benzène d'alkyle se composant d'un mélange de benzènes de dialkyle d'un poids moléculaire de 355 à 385.
- 45 16. Le combustible de la revendication 15, ledit mélange étant présent dans une proportion de 0,03 à 0,075 % en poids.
17. Une méthode de réduction des gaz polluants résultant de la combustion de carburants et/ou de réduction de la consommation du carburant, ladite méthode se composant des étapes suivantes :
 - 50 - Mélange d'une certaine quantité de carburant avec un ensemble d'additifs et préparation à partir du mélange obtenu d'un combustible émulsionné contenant 5 à 35 % en poids, d'eau.
 - Ledit ensemble d'additifs étant présent dans une proportion de 0,1 à 1,5 % en poids, et se composant essentiellement de quantités spécifiques d'oléate de sorbitan, de polyalkylène-glycol et d'éthoxylate d'alkylphénol.
 - 55 - Réalisation de la combustion dudit mélange.
18. Procédé de fabrication de combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que l'ensemble des additifs est mélangé complètement avec l'hydrocarbure chauffé à une température de 30 à 60° C, avant l'ajout de l'eau, les opérations de mélange se faisant dans un mélangeur statique sous une pression

interne supérieure ou égale à 5×10^5 Pa, les ingrédients, à l'exception de l'hydrocarbure, étant utilisés à la température ambiante.

5 Patentansprüche

1. Treibstoff in Emulsionsform, der spezielle Mengen Brennstoff und eine Kombination von Additiven in demgegen-
über geringerer Menge umfaßt und 5 bis 35 Gew.-% Wasser und mindestens 0,1 Gew.-% und vorzugsweise 0,1
bis 1,5 Gew.-% der Kombination von Additiven enthält, die im wesentlichen aus Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol
und ethoxyliertem Alkylphenol in speziellen Mengen besteht.
2. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem der Brennstoff unter Dieselölen, Benzin, Kerosin, Masut und Kohlenstaub
ausgewählt ist.
3. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem das Sorbitanoleat Sorbitansesquioleat ist.
4. Treibstoff nach Anspruch 3, bei dem das Sorbitansesquioleat in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,25 Gew.-%
vorliegt.
5. Treibstoff nach Anspruch 3, bei dem das Sorbitansesquioleat in einem Mengenanteil von 0,20 bis 0,25 Gew.-%
vorliegt.
6. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem das Polyalkylenglykol Polyethylenglykol ist.
7. Treibstoff nach Anspruch 6, bei dem das Polyethylenglykol in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,25 Gew.-%
vorliegt.
8. Treibstoff nach Anspruch 6, bei dem das Polyethylenglykol in einem Mengenanteil von 0,20 bis 0,25 Gew.-%
vorliegt.
9. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem das ethoxylierte Alkylphenol ethoxyliertes Nonylphenol ist.
10. Treibstoff nach Anspruch 9, bei dem das ethoxylierte Alkylphenol in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,25 Gew.-%
vorliegt.
11. Treibstoff nach Anspruch 9, bei dem das ethoxylierte Nonylphenol in einem Mengenanteil von 0,20 bis 0,25 Gew.-%
vorliegt.
12. Treibstoff nach Anspruch 1, bei dem die Kombination von Additiven ferner spezielle, untergeordnete Mengen eines
aromatischen Toluolprodukts und eines Alkylbenzols enthält.
13. Treibstoff nach Anspruch 12, bei dem das aromatische Toluolprodukt Toluol umfaßt.
14. Treibstoff nach Anspruch 13, bei dem das Toluol in einem Mengenanteil von 0,05 bis 0,15 Gew.-% vorliegt.
15. Treibstoff nach Anspruch 12, bei dem das Alkylbenzol aus einem Gemisch von Dialkylbenzolen mit einem Mole-
kulargewicht von 355 bis 385 besteht.
16. Treibstoff nach Anspruch 15, bei dem das Gemisch von Dialkylbenzolen in einem Mengenanteil von 0,03 bis 0,075
Gew.-% vorliegt.
17. Verfahren zur Verringerung des Ausstoßes an gasförmigen Schadstoffen, die von der Verbrennung von Brenn-
stoffen herrühren, und/oder zur Verringerung des Brennstoffverbrauchs, das folgende Schritte umfaßt:
 - Mischen einer bestimmten Menge Brennstoff mit einer Kombination von Additiven und Herstellung eines Treib-
stoffs in Emulsionsform aus dem erhaltenen Gemisch, der 5 bis 35 Gew.-% Wasser enthält,
 - wobei die Kombination von Additiven in einem Mengenanteil von 0,1 bis 1,5 Gew.-% vorliegt und im wesent-

lichen aus Sorbitanoleat, Polyalkylenglykol und ethoxyliertem Alkylphenol in speziellen Mengen besteht,

und

- 5 - Durchführung der Verbrennung des Gemischs.

18. Verfahren zur Herstellung des Treibstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination der Additive vor dem Zusatz des Wassers vollständig mit dem auf eine Temperatur von 30 bis 60 °C erwärmten Kohlenwasserstoff gemischt wird, wobei die Mischoperationen in einem statischen Mischer unter einem Innendruck von mindestens $5 \cdot 10^5$ Pa durchgeführt werden und die Mischungsbestandteile mit Ausnahme des Kohlenwasserstoffs bei Umgebungstemperatur eingesetzt werden.

Claims

- 15 1. An emulsified combustible comprising specific quantities of fuel and an assembly of additives in a minor quantity, said combustible containing from 5 to 35% by weight of water, the assembly of additives being present in a proportion of 0.1% by weight minimum, preferably from 0.1% to 1.5% by weight, and essentially composed of specific quantities of sorbitan oleate, polyalkylene-glycol and alkylphenol ethoxylate.
- 20 2. The combustible of Claim 1, in which said fuel is selected from the group of diesel-oils, petrols, kerosenes, fuel-oils and coal dusts.
- 25 3. The combustible of Claim 1, said sorbitan oleate being sorbitan sesquioleate.
4. The combustible of Claim 3, said sorbitan sesquioleate being present in a proportion of 0.05 to 0.25% by weight.
5. The combustible of Claim 3, said sorbitan sesquioleate being present in a proportion of 0.20 to 0.25% by weight.
- 30 6. The combustible of Claim 1, said polyalkylene-glycol being polyethylene-glycol.
7. The combustible of Claim 6, said polyethylene-glycol being present in a proportion of 0.05 to 0.25% by weight.
8. The combustible of Claim 6, said polyethylene-glycol being present in a proportion of 0.20 to 0.25% by weight.
- 35 9. The combustible of Claim 1, said alkylphenol ethoxylate being nonylphenol ethoxylate.
10. The combustible of Claim 9, said alkylphenol ethoxylate being present in a proportion of 0.05 to 0.25% by weight.
- 40 11. The combustible of Claim 9, said nonylphenol ethoxylate being present in a proportion of 0.20 to 0.25% by weight.
12. The combustible of Claim 1, said assembly of additives further comprising specific minor quantities of an aromatic toluenic product and an alkyl benzene.
- 45 13. The combustible of Claim 12, said aromatic toluenic product comprising toluene.
14. The combustible of Claim 13, said toluene being present in a proportion of 0.05 to 0.15% by weight.
- 50 15. The combustible of Claim 12, said alkyl benzene being composed of a mixture of dialkyl benzenes with a molecular weight of 355 to 385.
16. The combustible of Claim 15, said mixture being present in a proportion of 0.03 to 0.075% by weight.
- 55 17. A method for reducing pollutant gases resulting from the combustion of fuels and/or for reducing the consumption of fuel, said method comprising the following steps:
- mixing a certain quantity of fuel with an assembly of additives and preparing from the mixture obtained an emulsified combustible containing 5 to 35% by weight of water,

EP 0 630 398 B1

- said assembly of additives being present in a proportion of 0.1 to 1.5% by weight and being essentially composed of specific quantities of sorbitan oleate, polyalkylene-glycol and alkylphenol ethoxylate,
- effecting combustion of said mixture.

5 18. Process for manufacturing combustible according to any one of Claims 1 to 16, characterized in that the assembly of additives is completely mixed with the hydrocarbon heated to a temperature of 30 to 60°C, before adding the water, the mixing operations being carried out in a static mixer under an internal pressure higher than or equal to 5×10^5 Pa, the ingredients, except for the hydrocarbon, being used at ambient temperature.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1



